

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-78827

⑤Int.Cl.⁴

C 08 G 63/16

識別記号

厅内整理番号

6537-4J

③公開 昭和61年(1986)4月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④発明の名称 ポリエステル系可塑剤

②特 願 昭59-202181

②出 願 昭59(1984)9月27日

⑦発明者 水元清治 姫路市網干区新在家940番地

⑦発明者 堀河武 姫路市余部区上余部500番地

⑦出願人 ダイセル化学工業株式会社 堺市鉄砲町1番地

明細書

1. 発明の名称

ポリエステル系可塑剤

2. 特許請求の範囲

ポリエステルのグリコール成分として2-メチル-1,3-プロパンジオールを含有するポリエステル系可塑剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なポリエステル系可塑剤に関する。

(従来技術)

可塑剤はそれ自身では剛硬な高分子化合物に添加して柔軟性、弹性、加工性、接着性などを与え、使用目的に適合させるために用いられる。このうちポリエステル系可塑剤は他の可塑剤に比べて耐久性(耐油性、耐移行性等)に優れている反面、その分子量の大きさに起因すると考えられる。可塑化効率の低さ

と低温柔軟性の乏しさが欠点となっている。

そこで本発明者等はこれらの欠点を解決すべく鋭意研究の結果ポリエステル系可塑剤のグリコール成分として2-メチル-1,3-プロパンジオール(以下単にMPGと略称する)を用いることにより、特に耐久性に優れ、可塑化効率、低温柔軟性に関しても従来のポリエステル系可塑剤以上の性能を有するものを見出し本発明を完成した。

(発明の構成及び効果)

本発明におけるポリエステルは次の二般式(I)又は(II)で示される。



(I)

(II)

但し、式中GはMPGの残基、Dは二塩基の残基、Aは一価アルコールの残基を表わす。尚、本発明ではそのポリエステル中にさしつかえない限りMPGに他のグリコールを併用してもよく、このようなグリコールとしては例えば1,2-プロピレン

グリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。上記一般式中Aにかかる二塩基酸としては例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族二塩基酸またはフタル^酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族二塩基酸またはその無水物等またはシクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式二塩基酸の単独ないしは混合物が挙げられる。また、しおよびAにかかる一塩基酸または一価アルコールはポリエステルの末端停止剤であり、詳しくは2~22好ましくは6~18の飽和脂肪族酸、または同じ炭素数の飽和脂肪族アルコールであるが本発明のポリエステルでは場合によってはかかるし、Aがなくてもよい。このような一塩基酸の代表的なものとしてはカプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリチスン酸、ステアリン酸、ヤシ油脂肪酸等がある。

同じく一価アルコールとしてはイソヘプタノール、ローオクタノール、2-エチルヘキ

レン等の水と共に沸し得るが相溶しないような溶媒の存在下または不存在下で反応を行い、然るべき酸価またはヒドロキシ価が得られた時点で末端停止剤を加えて反応を続けることもできるポリエステルの製造には広範囲な触媒を用いうるが硫酸、リン酸、塩化亜鉛、ピートルエンスルホン酸等の酸性触媒、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネートテトラカーボロビルチタネート、テトラ*iso*-ブロビルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート等の錫化合物、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組合せなどを挙げることができる。

通常これらの触媒の存在下大気圧で水が留去し得る温度に加熱して始められ、水の留出が完了するかまたは本質的に完了した時点で圧力を減じ過剰のグリコール及び末端停止剤

サノール、イソノナノール、イソデカノール、ステアリルアルコール等が代表例として挙げられる。

上記一般式中、nは2以上の整数好ましくは7~15の整数を表わす。本発明のポリエステルの製造には従来からのポリエステル製造方法をそのまま適用することができる。すなわちジカルボン酸化合物とジオール化合物を直接重結合させる方法、またはジカルボン酸の低級アルキルエステルあるいはハロゲン誘導体とジオール化合物とを反応させる方法のいずれによっても製造できる。例えば所望のn値を有するポリエステルを得るために二塩基酸、グリコール及び末端停止剤を反応させる場合二塩基酸/グリコール/末端停止剤のモル比が重要であるがこのモル比は一様でなく使用する二塩基酸、グリコール及び末端停止剤の種類により適当なモル比の選択が必要となる。また反応の初期においては二塩基酸とグリコールのみを例えばトルエン、キシ

を除去し続ける、通常反応の終了時において温度は200℃前後、圧力は1~10mmHgである。また必要に応じて着色防止剤、増白剤、耐光剤などの添加剤を加えることができる。

このようにして製造された本発明にかかる可塑剤は従来のポリエステル系可塑剤に比べて優れた耐久性を有し、しかも可塑化効率、低温柔軟性に優れている。

本発明にかかる可塑剤は合成樹脂特にハロゲン含有樹脂の可塑剤として使用される。かかるハロゲン含有樹脂としては塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、塩素化ポリオレフィン等が挙げられる。また、本発明にかかる可塑剤は他のポリエステル系可塑剤と全く同様にハロゲン含有樹脂の加工分野で使用されている周知の可塑剤、例えばフタル酸エステル類、脂肪族二塩基酸エステル類、脂肪酸エステル類、エポキシ化脂肪酸エステル類、トリメリット酸エステル類、塩素化脂肪酸エステル類、塩素化パラフィン類、リン酸エス

タル類等と併用することもできる。尚、本発明のMPG含有ポリエステルは可塑剤に限らず潤滑剤、滑剤などの分野にも適用可能である。

(実施例)

次に実施例、比較例及び試験例に依り本発明をより詳細に説明するが本発明はこれらに限定されない。尚、以上の実施例及び比較例における部は全て重量部を示す。

実施例 1

アジピン酸14.6部、MPG8.7部及び反応触媒としてジブチル錫オキサイド0.55部を反応容器に入れ窒素ガス気流中搅拌下加熱し生成する水を連続的に留去しながら6時間をして180℃まで昇温した。ついで約10mmHgに減圧し加熱を続けて酸価を十分に下げた。常圧にもどして2-エチルヘキサノール4.5部、トルエン3.5部を加え180℃で加熱を続け生成する水をトルエンと共に留去して逆流的に除去した。次い

までその温度に保った。次いで210℃に昇温し減圧して酸価を低下させると共に、最高0.5mmHgに減圧して過剰のカルボン酸及び低沸点分を除去した後100℃に冷却して沪過しポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 2

比較のためMPGの代りにBG17.3部を用いる他は実施例2と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 3

アジピン酸21.9部及びMPG18.0部を反応容器に入れ窒素ガス気流中搅拌下加熱し生成する水を連続的に留去しながら7時間を要して180℃まで昇温し、末端停止剤及び反応触媒を使用せずに酸価が1.0以下になるまでその温度に保った。次いでその温度で減圧し酸価を低下させた後0.5mmHgまで減圧し過剰アルコール分及び低沸点分を除去してポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 3

で最高約1mmHgに減圧しトルエン、過剰のアルコール分及び低沸点分を除々した後、100℃に冷却してろ過しポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 1-1

比較のためMPGの代りに1,2-プロピレングリコール(以下PGと略称する)を、7.4部用いる他は実施例1と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 1-2

比較のためMPGの代りに1,3-ブチレングリコール(以下BGと略称する)を8.7部用いる他は実施例1と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 2

アジピン酸24.8部、MPG17.3部、ラウリン酸8.8部及び反応触媒として塩化亜鉛0.6部を反応容器に入れ窒素ガス気流中搅拌下加熱し生成水を連続的に留去しながら180℃まで昇温し十分酸価が下がる

比較のためMPGの代りにBGを18.0部用いる他は実施例3と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 4

アジピン酸27.0部、MPG7.8部、BG7.8部及び反応触媒としてテトライソブチルチタネット0.4部を反応容器に入れ窒素ガス気流中搅拌下加熱し生成する水を連続的に留去しながら6時間を要して180℃まで昇温した。次いで約10mmHgに減圧し加熱を続けて酸価を十分に下げた。常圧にもどして2-エチルヘキサノール4.0部トルエン3.0部を加え、以下実施例1と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 4

比較のためグリコール成分としてBG15.6部を用いる他は実施例4と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 5

セバシン酸30.3部、MPG13.1部及

び反応触媒としてテトラブチルチタネート部を反応容器に入れ、窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成する水を連続的に留去しながら6時間をして180℃まで昇温した。次いで約10mHgに減圧し加熱を続けて酸価を十分に下げた。常圧にもどし2-エチルヘキサンノール55部、トルエン45部を加え以下実施例1と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 5

比較のためMPGの代りにBGを131部用いる他は実施例4と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

以上の実施例、比較例で得たポリエステル系可塑剤の粘度、酸価、ヒドロキシ値を下記のようにして測定し、その結果を第一表に示した。
 (1) 粘度：B型粘度計を用い25℃で測定した。
 (2) 酸価、ヒドロキシ値：JIS-0070に準じて測定した。

試験例

実施例および比較例で得たポリエステル系可塑剤50部、ポリ塩化ビニル100部、ステアリン酸カドミウム1部、ステアリン酸バリウム1部を混練機を用いて160℃で10分間混練しコンパウンドを作成した。次いで、このコンパウンドを160℃5分間でプレス成型し厚さ1mmのシートを作成した。これらのシートについて下記の物性試験を行い、その結果を第一表に示した。

- (1) 引張試験：JIS-K6723に準じて行った。100%モジュラスが小さい程可塑化効率が優れる。
- (2) 耐油性試験：JIS-K6301に規定された試験用油を使用した。引張強さの残率の小さい程、また伸びの残率の大きい程耐油性に優れる。
- (3) 低温柔軟性試験：ASTM-D-1043-51に準じて行った。温度が低い程低温柔軟性に優れる。

これらの結果から明らかなように、本発明によるポリエステル系可塑剤は耐久性に優れ、しかも可塑化効率、低温柔軟性に優れている。

第一表

ポリエステル系可塑剤の種類 及可塑剤(CPS 25℃)	シートの物性試験結果								
	粘度 (CPS 25℃)	ヒドロ キシ値	ヒドロ キシ値 モジュラス %	引張強さ N/mm ²	伸び %	引張強 さの残 率(%)	低温柔軟性 試験 (℃)		
実施例1	2.800	0.54	4.5	108	216	390	103	98	-15
比較例1-1	2.850	0.78	5.5	123	227	355	110	92	-8
比較例1-2	2.700	0.83	5.3	118	223	360	112	89	-9
実施例2	3.200	0.72	6.1	117	228	350	101	99	-11
比較例2	3.050	0.67	7.3	129	233	335	105	95	-6
実施例3	2.600	1.04	2.12	134	241	345	104	96	-7
比較例3	2.500	1.12	2.35	152	254	320	109	92	-2
実施例4	3.100	0.36	7.2	121	242	360	105	97	-8
比較例4	3.100	0.48	8.4	134	246	340	108	94	-5
実施例5	2.550	0.44	8.2	107	223	400	105	96	-16
比較例5	2.600	0.51	9.8	115	237	375	113	88	-10

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社